

**(54) LEAD STORAGE BATTERY**

(11) 62-160659 (A) (43) 16.7.1987 (19) JP

(21) Appl. No. 61-1990 (22) 10.1.1986

(71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) YOSHIHISA YAGYU

(51) Int. Cl. H01M4/62, H01M4/14

**PURPOSE:** To make such a lead storage battery that is large in discharge capacity and high in energy density securable, by using the plate made of kneading lead oxide, dilute sulfuric acid and water in addition to carbon balloon together.

**CONSTITUTION:** This battery uses an anode plate filling cathode plate paste made of kneading lead oxide, dilute sulfuric acid and water in addition to a hollow carbon balloon of 5~50 $\mu$ m in diameter together into a casting grid of a Pb-Ca-Sn alloy. An addition quantity of the carbon balloon should be a range of 3~30g to 1kg of the lead oxide. And, as for an anode plate, it uses an anode plate filling anode plate paste made up of kneading the lead oxide, barium sulfate, additives and water together into the casting grid of a Pb-Ca alloy, and both these plates are superposed on a microglass fiber-make separator with one another, then the dilute sulfuric acid is poured in, thus a lead storage battery is produced. Even in case of the battery of the same cubage and weight, when the carbon balloon is used, an increase in discharge capacity is promotable.

**(54) INORGANIC NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY**

(11) 62-160660 (A) (43) 16.7.1987 (19) JP

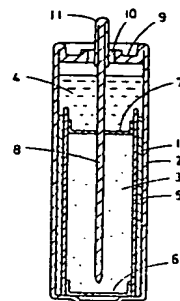
(21) Appl. No. 61-3245 (22) 9.1.1986

(71) HITACHI MAXELL LTD (72) TAKEYA KAZEHARA

(51) Int. Cl. H01M6/14

**PURPOSE:** To obtain a battery causing no voltage delay by using a supporting electrolyte where a part of Li of  $\text{LiA/Cl}_x$  is replaced by alkali metal or alkali earth metal other than Li.

**CONSTITUTION:** A negative electrode 1 is formed by attaching a lithium sheet pressedly to the inner peripheral surface of a bottomed cylindrical battery case 2 made of stainless steel while a positive electrode 3 is formed of carbon porous molding having a porosity of 85vol%. A lithium compound shown in the formula I or II is used as the supporting electrolyte of an electrolytic solution. X is Na, K, Rb or Cs, Z is Mg, Ca, Sr or Ba and x is 0.001~0.1 in the formulae. With this arrangement, the property of a coat formed on the lithium negative electrode is changed so that voltage delay may be prevented upon start of discharge.

 $\text{Li}-x\text{XZAlCl}_4 \quad (I)$  $\text{Li}-x(1/2\text{Z})\text{AlCl}_4 \quad (II)$ **(54) PRODUCTION OF THIN CARBON PLATE FOR FUEL CELL SEPARATOR**

(11) 62-160661 (A) (43) 16.7.1987 (19) JP

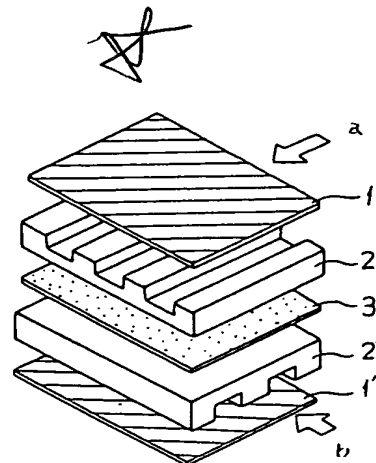
(21) Appl. No. 61-1293 (22) 9.1.1986

(71) KAWASAKI STEEL CORP (72) SHIGERU TAKANO(1)

(51) Int. Cl. H01M8/02

**PURPOSE:** To obtain thin carbon plates for separator excellent in gas impermeability, electric conductivity and mechanical strength without generating cracking and the like by combining phenol fiber, obtained such that novolak type phenol resin is spun and subjected to hardening process, with thermohardening resin and graphite powder.

**CONSTITUTION:** Phenol fiber, obtained such that novolak type phenol resin is spun and subjected to hardening process, is combined with thermohardening resin and graphite powder. It is used as said phenol resin that is obtained by fusing and spinning phenol resin composed of phenol and formaldehyde by using acid catalyst, and subjecting same to hardening process at a temperature of 100°C~150°C. In case of felt or cloth type of said phenol resin, it is laminated and formed into a plate shape to have a desired thickness after being dipped in a solution where graphite powder and phenol resin powder are mixed, and dried. While in case of fiber type, it is formed into a plate shape after being mixed with phenol resin powder evenly. Next, said plate shape molding is completely hardened and thereafter heated to 1,000°C to be carbonized so that thin carbon plates 1, 1' for fuel cell separator may be obtained.



a: hydrogen gas, b: air gas

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-160661

⑪ Int. Cl.

H 01 M 8/02

識別記号

庁内整理番号

B-7623-5H

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 燃料電池セパレーター用炭素薄板の製造方法

⑮ 特 願 昭61-1293

⑯ 出 願 昭61(1986)1月9日

⑰ 発 明 者 高 野 茂 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内  
⑱ 発 明 者 金 城 庸 夫 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内  
⑲ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 神戸市中央区北本町通1丁目1番28号  
⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

## 明 細 書

1. 発明の名称 燃料電池セパレーター用炭素薄板の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 熱硬化性樹脂と黒鉛粉末を混合し、次いで加圧加熱して板状に成形し、この成形体を150～200℃の温度で硬化させた後、加熱炭化処理して燃料電池セパレーター用炭素薄板を製造するにあたり、ノボラック型フェノール樹脂を紡糸して硬化処理したフェノール繊維を熱硬化性樹脂と黒鉛粉末に配合することを特徴とする燃料電池セパレーター用炭素薄板の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、リン酸型燃料電池セパレーター用炭素薄板の製造方法に関するものである。

(従来技術)

リン酸型燃料電池の構造は、第1図に示すように電解液3の両側に負電極2と正電極2'を設け

て単位セルとし、各単位セルをセパレーター1、1'を介して積層したものである。このセパレーターの材料は高いガス不透過性、電気伝導性、熱伝導性、機械的強度、および作動温度における耐リン酸性等が要求される。

従来、この種の材料の製造方法としては、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂と黒鉛粉末を混練し、熱ロールまたは熱プレスで成形した後、必要に応じて炭化処理する方法が特開昭59-26907号公報および特開昭59-127377号公報に記載されている。

また、特開昭57-207883号公報には、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂と黒鉛粉末および炭素繊維からなる成形物を焼成炭化する方法が記載されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、前者の方法により製造された炭素材は、ガス不透過性、電気伝導性等には優れているものの、機械的強度が劣るために電池を製造する際に破損しやすく作業性に問題がある。

また、後者の方法によれば、ガス不透過性、電

気伝導性等に優れかつ機械的強度も優れた燃料電池セパレーター用炭素材が得られる。しかし、燃料電池セパレーター用炭素材は、一般に厚さが0.5～1.5mmと薄いために、補強材として使用している炭素繊維とマトリックス樹脂の熱収縮率の違いにより、焼成の際亀裂が入りやすいために工業的に安定した製造方法ではない。

本発明の目的は、ガス不透過性、電気伝導性、機械的強度に優れかつ焼成の際に亀裂が生じない燃料電池セパレーター用炭素材の製造方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明の方法は、熱硬化性樹脂と黒鉛粉末を混合する際にノボラック型フェノール樹脂を紡糸して硬化処理したフェノール繊維を熱硬化性樹脂と黒鉛粉末に配合することを特徴とするものであり、この配合をした後、加圧加熱して板状に成形し、この成形体を150～200℃の温度で硬化させた後、加熱炭化処理して燃料電池セパレーター用炭素薄板を製造する方法である。

(作用)

本発明で用いるノボラック型フェノール樹脂を紡糸して硬化処理したフェノール繊維は、炭化処理後も繊維の形状を維持するために繊維強化の役割を果たすので、機械的強度を向上させることができる。さらに、このフェノール繊維の熱収縮率はマトリックスのフェノール樹脂の熱収縮率と差が少ないために、焼成の際の歪みによる割れ等の発生がなく安定して燃料電池セパレーター用炭素薄板を製造できる。

また、ノボラック型フェノール樹脂を紡糸して硬化したフェノール繊維の使用量は10～60重量%が好ましく、10重量%未満では繊維強化の効果が低く、60重量%を超えるとガス不透過性が低下するので上記の範囲が好ましい。

さらに、本発明に使用する熱硬化性樹脂としては、フラン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂等も使用可能であるが、安価で取扱い易いこと等からフェノール樹脂が好ましい。その使用量は20～80重量%が好ましく、20重量%未満

前記のノボラック型フェノール樹脂を紡糸して硬化処理したフェノール繊維としては、フェノール、ホルムアルデヒドより酸触媒で合成したフェノール樹脂を常法に従い溶融紡糸した後、100℃～150℃の温度で硬化処理したものであり、市販品としてはカイノール繊維(日本カイノール社製)等がある。

このフェノール繊維がフェルト状あるいはクロス状の場合は、黒鉛粉末とフェノール樹脂粉末を混合した溶液中に浸し、乾燥した後、所望の厚さになるように積層して熱圧モールド法、熱ロール成形法により板状に成形する。また、ファイバー状のフェノール繊維の場合は黒鉛粉末、フェノール樹脂粉末とともに均一に混合した後、熱圧モールド法、熱ロール成形法等で板状に成形する。ついで、この板状の成形体を150℃～200℃の温度で完全に硬化させた後、1000℃まで加熱して炭化することにより燃料電池セパレーター用炭素薄板が得られる。

では均一な成形体を得られず、成形体内部にボイドが発生してガス不透過性が低下し、また80重量%を超えると電気伝導性が低下する。

つぎに、本発明に使用する黒鉛粉末としては、天然物、人工物またはその混合物でも良く、その最大粒子径は50μm未満であることが好ましい。50μm以上の黒鉛粉末を使用した場合には、密度が上らず、ガス不透過性および電気伝導性において満足した特性のものが得られない。また、その使用量は10～70重量%が好ましく、10重量%未満では電気伝導性が悪く、70重量%を超えるとガス不透過性および機械的強度が低下するからである。

実施例1

不揮発分56%、粘度100cpsのフェノール樹脂(群栄化学株式会社製：レジトップPL2211)と粉碎機で粉碎処理した200メッシュ以下の人造黒鉛粉末を含むメタノール溶液にフェルト状のフェノール繊維を浸して室温で乾燥した。その配合組成を第1表に示す。

第 1 表

	フェノール樹脂		黒鉛粉末		フェノール繊維	
	レジトップ PL-2211	レジトップ PG(A)-2400	人造物	天然物	フェルト物	ファイバー物
実施例 1	30		30		40	
2		45		40		15
3	30		50		20	
比較例 1	50		50		—	—
2	85		5		10	
3		60		5		35
4		10		85		5

数値はすべて重量%

このフェルトを2枚重ねて、平板状の金型に挟み、プレス温度160℃、プレス圧70kg/cm<sup>2</sup>でプレス成形して、厚さ0.8mm、幅300mm、長さ300mmの薄板にした。次いで、この成形体を180℃の温度で10時間放置してフェノール樹脂を硬化させた後、黒鉛板に挟み10℃/時の昇温速度で1000℃まで加熱し、炭化処理した炭素薄板の特性を第2表に示す。なお、炭素薄板に割れ等は発生しなかった。

## 実施例2

フェノール樹脂（群栄化学株式会社製：レジトップPG(A)-2400）の微粉末と粉砕機で粉砕処理した200メッシュ以下の天然黒鉛粉末とフェノール繊維（日本カイノール社製）を第1表に示す配合割合で均一に混合した後、平板状の金型に供給し、以後実施例1と同様に処理して得た炭素薄板の特性を第2表に示す。なお、炭素薄板に割れ等は発生しなかった。

## 実施例3

実施例1と同様にフェノール樹脂と黒鉛粉末を

含むメタノール溶液にフェルト状のフェノール繊維を浸して室温で乾燥した。その配合組成を第1表に示す。

このフェルトを2枚重ねて、ロール温度168℃、周速0.2m/minでロール成形して厚さ0.8mm、幅300mm、長さ300mmの薄板にした。以後実施例と同様に処理した。炭素薄板の特性を第2表に示す。なお炭素板に割れ等は発生しなかった。

## 比較例1

フェノール繊維を配合せずに第1表に示す組成のものを実施例1と同様に処理して得られた炭素薄板の特性を第2表に示す。

## 比較例2

組成は第1表に示すようにフェノール樹脂を過剰に、黒鉛粉末が不足して配合されたものを実施例1と同様に処理して得られた炭素薄板の特性を第2表に示す。

## 比較例3

組成は第1表に示すように黒鉛粉末が不足して配合されたものを実施例2と同様に処理して得た

炭素薄板の特性を第2表に示す。

#### 比較例4

組成は第1表に示すように黒鉛粉末が過剰でフェノール樹脂とフェノール繊維が不足して配合されたものを実施例2と同様に処理して得られた炭素薄板の特性を第2表に示す。

第2表

	密度 ( $g/cm^3$ )	ガス透過率 $ml/min \cdot cm^2$ $N_2, 1 atm$	電気比抵抗 ( $m\Omega \cdot cm$ )	曲げ強度 ( $kg/mm^2$ )	※耐リン酸性
実施例1	1.73	$2.9 \times 10^{-6}$	3	10.2	○
2	1.77	$3.5 \times 10^{-6}$	3	7.8	○
3	1.78	$4.0 \times 10^{-6}$	2	7.5	○
比較例1	1.76	$4.0 \times 10^{-6}$	2	3.0	○
2	1.70	$2.0 \times 10^{-6}$	16	6.5	○
3	1.75	$3.0 \times 10^{-6}$	9	8.0	○
4	1.40	$2.0 \times 10^{-6}$	15	0.7	○

※耐リン酸性：200℃のリン酸中に1,000時間浸漬した後の外觀変化を目視で観察した。

#### 比較例5

フェノール繊維の代りにPAN系高強度炭素繊維ペーパーを使い、この炭素繊維が40重量%、フェノール樹脂が30重量%、黒鉛粉末が30重量%のペーパーを積層して以下実施例1と同様に処理して、30cm×30cmの炭素薄板を50枚製造した結果、割れ、ひびの入った不良品は8件あった。

また、実施例1の方法で30cm×30cmの炭素薄板を50枚製造したが、割れ、ひびの入った不良品はなかった。

#### (発明の効果)

以上説明したように本発明の方法によれば、ガス不透過性、電気伝導性、機械的強度に優れた燃料電池セパレーター用炭素薄板を割れ等が発生せずに安定して製造できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、リン酸型燃料電池の単位セルの構造を示す図である。

- 1, 1' … セパレーター    2 … 負電極  
2' … 正電極    3 … 電解液(リン酸)

第1図

